

Министерство общего и профессионального
образования Российской Федерации

Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С.П.Королева

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Методические указания
к лабораторной работе по химии

Самара 1997

Составители: Н.С.М а л ы ш е в а,
В.А.В е к с л и н а, В.В.В а р ф о л о м е е в а

УДК 021.357

Гальванические элементы: Метод. указания к лаб.
работе по химии /Самар. гос. аэрокосм. ун-т;
Сост. Н.С. М а л ы ш е в а, В.А.В е к с л и н а,
В.В.В а р ф о л о м е е в а. Самара, 1997. 16 с.

Рассмотрены следующие теоретические вопросы: при-
чины возникновения электродного потенциала, работа га-
льванических и концентрационных элементов, аккумулято-
ров. Проведен анализ электродных процессов, расчет
электродных потенциалов. Приведена методика измерения
электродных потенциалов, составления гальванических и
концентрационных элементов и т.д.

Предназначены для студентов первого курса всех фа-
культетов. Подготовлены на кафедре химии.

Печатаются по решению редакционно-издательского совета
Самарского государственного аэрокосмического универси-
тета имени академика С.П.Королева

Рецензент В.Р.К а р г и н

Ц е л ь р а б о т ы : измерение электродных потенциалов металлов, составление гальванических, концентрационных элементов и аккумуляторов, изучение их работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Гальванический элемент - это устройство, с помощью которого химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно превращается в электрическую. Гальванические элементы были первыми источниками тока, появившимися еще в начале XIX века, с помощью которых можно было получить значительные количества электрической энергии при низких напряжениях. Причиной возникновения и протекания тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов. Если погрузить любой металл в воду, то ионы, составляющие кристаллическую решетку, в результате действия сильнополяризованных молекул воды гидратируются, связь их с остальными ионами ослабевает, они переходят в слой воды, прилегающей к поверхности пластинки. Возникающее вследствие этого электростатическое притяжение между ионами, перешедшими в раствор, и отрицательно заряженной пластинкой металла препятствует вышеуказанному процессу, и в системе устанавливается равновесие



Подобное взаимодействие происходит при погружении металла в раствор собственной соли, где на поверхности раздела металл-раствор создается некоторая разность потенциалов - $E_{Me^{n+}}$, называемая электродным потенциалом, вызванная образованием двойного электрического слоя. Величина потенциала зависит от природы металла, концентрации или активности его ионов в растворе, температуры. Математически эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (1)$$

- где $E_{Me^{n+}/Me}^{\circ}$ - стандартный окислительно-восстановительный потенциал металла;
- R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);
- F - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;
- T - абсолютная температура;
- n - число молей электронов, которые принимает окисленная форма при превращении ее в восстановленную;
- a - активность иона, $a = f \cdot C$, где f - коэффициент активности, который характеризует отличие свойств данного раствора от идеального. Коэффициенты активности ионов в водных растворах электролитов при 25°C приведены в табл. I;
- C - концентрация данного иона в растворе.

Т а б л и ц а I

Средние коэффициенты активности ионов f в водных растворах некоторых электролитов при 25°C

Концентрация раствора C_M , моль/л	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$FeSO_4$	$CuCl_2$	$NiSO_4$
0,05	0,202	0,217	0,202	0,58	0,536
0,01	0,387	0,438	0,387	0,72	0,714
0,1	0,150	0,154	0,150	0,51	0,150
1,0	0,043	0,043	0,104	0,42	0,042

Формулу Нернста можно применять только к металлам, находящимся в растворах своих солей.

Для условного изображения гальванического элемента принята следующая форма: все составляющие вещества записываются подряд в одну строку, отрицательный электрод - слева, положительный - справа:



В гальваническом элементе на аноде происходит окисление, на катоде - восстановление. Любая окислительно-восстановительная реакция, про-

текающая с участием электролита, может быть проведена таким образом, чтобы она служила источником электрического тока. Необходимыми условиями таких электролитов являются их высокая ЭДС, достаточно большая сила тока, емкость и небольшие габариты этих элементов, большой срок их службы. Данным условиям удовлетворяют лишь некоторые гальванические элементы и аккумуляторы.

Гальванические элементы отличаются портативностью, бесшумностью работы, химические процессы в них протекают при температуре окружающей среды без выделения каких-либо летучих веществ. Эти качества делают их незаменимыми в разнообразных приборах, машинах, сигнальных устройствах (радиоприемники, потенциометры, часы, аккумуляторы и т.д.).

Основные параметры гальванических элементов:

Э л е к т р о д в и ж у щ а я с и л а (ЭДС) – разность потенциалов между электродами (полюсами) гальванического элемента, когда между электродами и раствором существует равновесие и через элемент не проходит ток. Значение ЭДС не зависит ни от размеров элемента, ни от его внутреннего сопротивления, а является лишь функцией состава электродов и концентрации электролита.

Величина ЭДС всегда имеет положительное значение. В процессе работы гальванического элемента его ЭДС, как правило, понижается, потому что значения электродных потенциалов катода и анода изменяются. Изменение потенциалов электродов при работе гальванических элементов называется поляризацией.

Концентрационная поляризация гальванического элемента возникает преимущественно вследствие истощения расходуемых веществ окислителей и восстановителей у поверхности катода или накопления продуктов анодной реакции у поверхности анода. Иначе говоря, расходуемые вещества не успевают подходить к поверхности электродов-проводников, а образующиеся вещества не успевают проникнуть вглубь электролита. В практических системах гальванических элементов у катода обеспечивается избыток активных масс окислителей, а катионы металла Me^{n+} около растворяющегося анода или связываются в устойчивые комплексные соединения, или превращаются в нейтральные ионные соединения за счет направленного перемещения к аноду избыточного количества анионов в растворе данного электролита. Величина и процессы, препятствующие катодной и анодной поляризации гальванического элемента, называют, соответственно, катодными и анодными деполаризаторами и процессами деполаризации.

Н а п р я ж е н и е н а к л е м м а х (разрядное напряжение) – разность потенциалов между полюсами в процессе прохождения тока, когда

полюса соединены между собой через сопротивление (проволока, электролитическая ячейка и т.д.). Напряжение на клеммах меньше, чем ЭДС, причем различие между ними тем меньше, чем меньше внутреннее сопротивление элемента по сравнению с внешним и чем меньше поляризованы электроды.

Внутреннее сопротивление - выраженное в омах - сопротивление электродов и находящегося между ними раствора электролита.

Емкость элемента - выраженное в кулонах или ампер-часах количество электричества, которое элемент способен отдать при соответствующих условиях. У аккумуляторов следует отличать разрядную емкость от зарядной. Зарядная - это количество электричества, которое должно быть послано от внешнего источника тока через аккумулятор для его зарядки (для повторного получения исходного состояния). Производство емкости и напряжения на клеммах определяет общее количество энергии, вырабатываемое элементом до его полного истощения.

Мощность элемента - это количество электрической энергии, получаемое за секунду, равное напряжению на клеммах, умноженному на силу тока, которую без ущерба может дать элемент.

Основные виды гальванических элементов:

Химические источники тока (ХИТ) классифицируют по назначению, конструкциям и особенностям их работы. Их делят на **первичные** и **вторичные**. Первичные можно использовать только один раз, к вторичным относят аккумуляторы, которые можно заряжать несколько раз. Первичные ХИТ делят на **элементы с жидким электролитом** (наливные) и **сухие** (непроливающиеся) элементы с загущенным электролитом. Сухие можно подразделить по признаку катодных деполяризаторов на элементы с твердыми окислителями воздушной системы и смешанной марганцево-воздушной системы. В табл. 2 приведены характеристики важнейших гальванических элементов.

Сухие элементы. Первые три элемента в таблице сухие, остальные - наливные. Сухие имеют самые разнообразные размеры: от уместающихся в корпусе авторучки, другие массой 1 кг. Батареи для карманных фонариков (КВС) имеют напряжение 3,5-3,7 В, батареи питания радиоаппаратуры (БАС-80) - 80 и 160 В.

Например: в марганцево-цинковом элементе (МЦЭ) катодным деполяризатором служит оксид марганца (IV). В смесь оксида марганца (IV) с графитом и сажей запрессован угольный стержень - катод. Электролитом служит раствор, содержащий хлорид аммония - 15,1%, хлорид цинка - 4,5%, хлорид кальция - 4,5%, хлорид ртути - 0,3%, воды - 60,5%, муки - 15,1%.

Т а б л и ц а 2
Характеристика важнейших гальванических элементов

Название элемента	Схема цепи	Уравнение химической реакции	ЭДС,
Марганцево-цинковый	$-Zn NH_4Cl MnO_2 C^+$	$4MnO_2 + 4NH_4Cl + 2Zn = 4MnOOH + ZnCl_2 + [Zn(NH_3)_6]Cl_2$	1,0
Кислородно-цинковый	$-Zn NH_4Cl O_2 C^+$	$O_2 + 4NH_4Cl + Zn = ZnCl_2 + [Zn(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O$	1,4
Марганцево-магниевый	$-Mg MgBr_2 MnO_2 C^+$	$MnO_2 + H_2O + Mg = MnO + Mg(OH)_2$	2,0
Свинцово-цинковый	$-Zn H_2SO_4 PbO_2 C^+$	$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Zn = PbSO_4 + ZnSO_4 + 2H_2O$	2,0
Серебряно-цинковый с окисью серебра	$-Zn KOH Ag_2O C^+$	$Ag_2O + 2KOH + Zn = Ag + K_2ZnO_2 + H_2O$	1,85

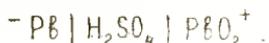
Хлорид связывает ионы цинка в аммиачный комплекс, что способствует снижению концентрационной поляризации анода. Анод изготавливают из цинка определенной чистоты, и он имеет форму стаканчика в элементах стаканчикового типа и форму пластинки галетного типа. Амальгамирование цинка в сухих элементах происходит за счет сулемы $HgCl_2$, содержащейся в элементе, а в наливных элементах - раствора сулемы при изготовлении анода и т.д.

В кислородно-цинковом элементе (КЦЭ) катодным деполаризатором служит кислород воздуха, токоотводом - активированный уголь, пропитанный водоотталкивающими веществами, чтобы уголь не намокал. Катод из угля готовят в виде полого цилиндра. Внутренняя полость в катоде обеспечивает доступ кислорода, а снаружи катод соприкасается с загущенным электролитом.

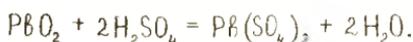
Аккумуляторы. В настоящее время широко распространены три типа аккумуляторов: кислотный или свинцовый, щелочной или железо-никелевый (кадмиево-никелевый), серебряно-цинковый (СЦА).

В свинцовом аккумуляторе один из электродов заряженного аккумулятора - отрицательный - выполнен из свинца, второй - положительный - из двуокиси свинца. Достаточная металлическая электропроводность делает его

пригодной для работы в качестве электрода. Электролитом служит 30% раствор серной кислоты, в котором соли двух- и четырехвалентного свинца малорастворимы. Схематически цепь можно изобразить так:



На поверхности раздела электрод-электролит должно иметь место химическое взаимодействие:

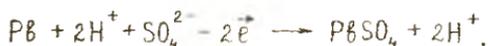


Но $PbSO_4$ малорастворим и покрывает поверхность свинцового электрода тонким слоем, препятствующим дальнейшему взаимодействию свинца с кислотой, а $Pb(SO_4)_2$ сильно гидролизован, так что равновесие второй реакции смещено влево.

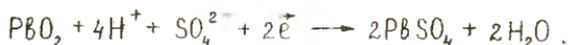
Суммарная реакция заряда свинцового аккумулятора описывается уравнением



На отрицательном электроде работающего аккумулятора (разряд) идет реакция



На положительном

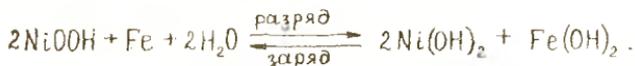


ЭДС такого аккумулятора равна

$$E = 2,041 + 0,059 \cdot \lg \frac{C_{H_2SO_4}}{C_{H_2O}} \text{ В}$$

и зависит от концентрации кислоты. Когда в процессе работы аккумулятора наступает равновесие между окисленной и восстановленной формами веществ, участвующих в реакции, он перестает работать.

В щелочном аккумуляторе используется реакция между железом и окисью никеля:



Электролитом в аккумуляторе служит 20% раствор КОН.

На отрицательном электроде происходит окисление железа:

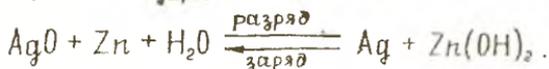
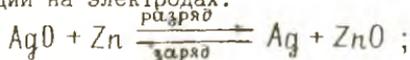


На положительном электроде идет реакция



Наиболее экономичным и удобным в эксплуатации считается серебряно-цинковый аккумулятор. К его достоинствам относятся: возможность получения значительных токов при коротких режимах разряда, постоянство напряжения до конца разряда, невысокие скорость саморазряда и стоимость этого аккумулятора. Электролитом в аккумуляторе служит раствор КОН с $\rho = 1,4$.

Реакции на электродах:



ЭДС серебряно-цинкового аккумулятора равна 1,53 В. Положительным электродом служит серебро, отрицательный изготавливается из окиси цинка (75%) и цинкового порошка (25%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задание I. Определение электродных потенциалов металлов

Измерить стандартный потенциал отдельного электрода непосредственно нельзя. Приводимые в справочниках значения электродных потенциалов относительны: они измерены относительно водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ В. В практической работе удобнее пользоваться стандартными электродами сравнения, имеющими постоянное значение электродного потенциала по отношению к стандартному водородному, как, например, хлор-серебряному Ag/AgCl , насыщенному KCl и H_2O с потенциалом $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,23$ В при 25°C . Для определения потенциала исследуемого электрода Ag необходимо составить гальваническую пару из этого электрода и стандартного электрода сравнения, потенциал которого известен. Потенциал исследуемого электрода E_x рассчитывают по формуле

$$E_x = E_{\text{эс}} + \text{ЭДС},$$

где ЭДС - разность потенциалов между электродами $E_{\text{эс}}$ и E_x ;

$E_{\text{эс}}$ - потенциал стандартного электрода сравнения.

А. Измерить электродные потенциалы металлов (по указанию преподавателя), согласно варианту, погрузив их в растворы собственных солей: с заданной молярной концентрацией: $C_m = 1$ моль/л, $C_m = 0,1$ моль/л, $C_m = 0,01$ моль/л, $C_m = 0,5$ моль/л, $C_m = 0,05$ моль/л, подключив их к измеряемой клемме (рис. 1).

Вариант	Электроды	Концентрация растворов, моль/л	
1	Zn Cu	ZnSO ₄ CuSO ₄	0,1-0,1
2	Zn Cu	ZnSO ₄ CuSO ₄	1,0-0,01
3	Cu Ni	CuSO ₄ NiCl ₂	0,01-0,01
4	Zn Ni	ZnSO ₄ NiCl ₂	0,5-0,01
5	Fe Cu	FeSO ₄ CuSO ₄	0,1-0,5
6	Ni Cu	NiCl ₂ CuSO ₄	0,01-0,1
7	Fe Zn	FeSO ₄ ZnSO ₄	0,1-0,5
8	Fe Cu	FeSO ₄ CuSO ₄	1,0-0,1

Измерения провести согласно приложению.

Перед измерениями электроды зачистить наждачной бумагой, промыть их дистиллированной водой.

Сравнить измеренные значения потенциалов с рассчитанными по формуле (1).

Рассчитать энергию Гиббса (ΔG°), которая связана с разностью потенциалов (ΔE) окислителя и восстановителя следующим соотношением:

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta E n F \quad (2)$$

Поэтому ΔE может быть критерием при определении направления окислительно-восстановительной реакции. Если $\Delta E > 0$, то реакция может протекать самопроизвольно слева направо. При этом $\Delta G < 0$ согласно уравнению (2).

Рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе по уравнению

$$\lg K = \frac{\Delta E n}{0,059} + \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}} \quad (3)$$

где $a_{ок}$ и $a_{вос}$ - исходные активности потенциалобразующих ионов в растворе.

Если активности потенциалобразующих ионов в растворе равны 1, то уравнение принимает вид

$$\lg K = \frac{\Delta E^0 n}{0,059} \quad (4)$$

Б. Измерить потенциалы вышеперечисленных металлов (пункт А по заданию преподавателя). Погрузить их в электродный сосуд с соответствующим заданию раствором и термостат для нагрева. Измерения провести в интервалах температур:

- 1) 20-30°C;
- 2) 30-40°C;
- 3) 40-50°C.

Сделать выводы о характере изменения потенциала металла с ростом температуры, ЭДС, ΔG^0 , константы равновесия при измеренных температурах.

ΔG^0 - рассчитать при температурах измерения ЭДС, и с помощью формулы

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -4,576 \lg K_p \quad (5)$$

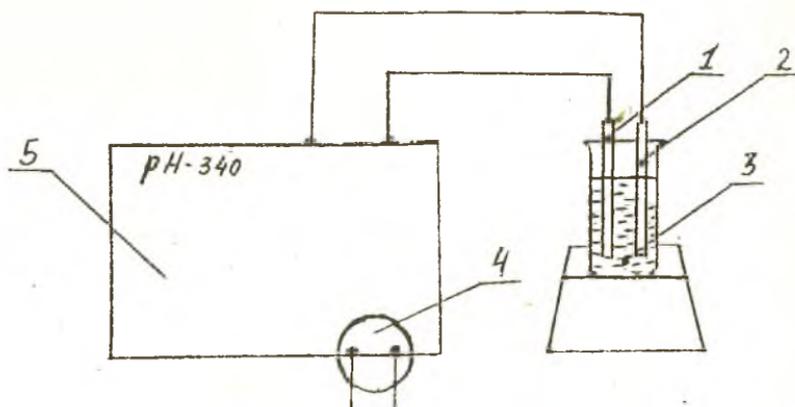
рассчитать константы равновесия при каждой температуре.

Задание 2. Измерение ЭДС гальванических элементов

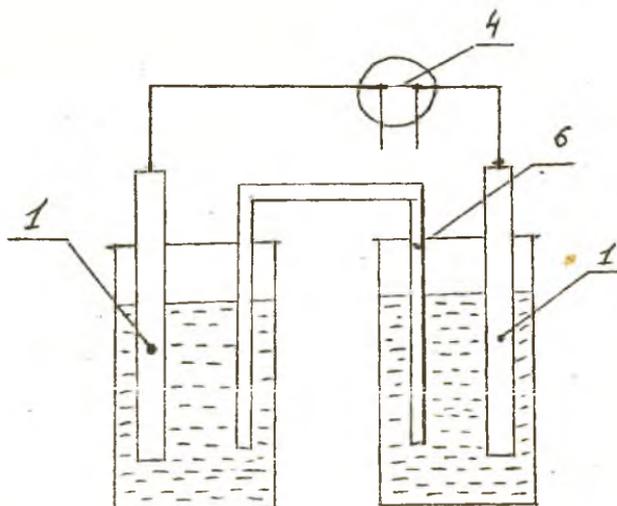
Измерить ЭДС гальванических элементов (по указанию преподавателя): Zn-Cu; Zn-Fe; Fe-Cu; Zn-Ni; Ni-Cu; Ni-Fe в растворах с заданной молярной концентрацией, см. задание № I (п. А).

Для этого необходимо:

1. Зачистить и промыть электроды дистиллированной водой.
2. Составить гальванический элемент (рис. 2), погрузив электроды в растворы с заданной концентрацией собственных ионов в растворе.
3. Подключить элемент к измеряемым клеммам прибора рН-340 (рис. 1) и измерить его ЭДС (см. приложение).
4. Нарисовать схему элемента, написать анодный и катодный процессы на электродах и химическую реакцию, протекающую в электролите.
5. Сравнить измеренное значение ЭДС элемента с вычисленной по формуле: $\Delta E = E_{ок} - E_{вос}$.
6. По измеренной величине ΔE вычислить изменение энергии Гиббса по уравнению (2).



Р и с. 1. Схема установки для измерения электродных потенциалов: 1 - измеряемый электрод (Zn, Cu, Fe) и т.д.; 2 - хлорсеребряный электрод сравнения (э.с.); 3 - стакан с электролитом; 4 - клеммы для измерения ЭДС гальванических элементов; 5 - рН-340 - милливольтметр; 6 - электролитный мостик



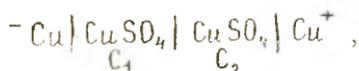
Р и с. 2. Гальванический элемент

7. Сделать выводы о направлении реакции, протекающей в элементе, на основании величины ΔG° и о полноте протекания реакции на основании константы равновесия (3).

Задание 3. Измерение ЭДС концентрационного гальванического элемента

Измерить ЭДС концентрационного гальванического элемента (№ варианта задает преподаватель), составленного из двух одинаковых металлов-электродов, но погруженных в растворы собственных ионов с разной молярной концентрацией.

Например:



где $C_{\text{CuSO}_4} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{CuSO}_4}^2 = 0,01$ моль/л.

Порядок измерений и расчеты выполнить аналогично заданию № 2 (пп. 1-7).

Таблица вариантов заданий

Номер варианта	Концентрация раствора, моль/л			
	Zn Zn ²⁺	Cu Cu ²⁺	Fe Fe ²⁺	Ni Ni ²⁺
1	0,1 - 1,0	1,0 - 0,1	1,0 - 0,01	1,0 - 0,1
2	1,0 - 0,01	1,0 - 0,5	1,0 - 0,5	0,5 - 1,0
3	0,1 - 0,5	0,1 - 0,1	0,1 - 0,1	0,1 - 0,5

Задание 4. Зарядка и измерение ЭДС свинцового аккумулятора

В батарейные стаканы налить до 2/3 объема 25% раствор серной кислоты. Опустить в него свинцовые пластины. Соединить пластины с источником постоянного тока напряжением 10 В. Установить силу тока 1 А, провести электролиз в течение: 1) 10 мин; 2) 15 мин; 3) 20 мин под вытяжным шкафом, так как при формировании пластин образуется кислотный туман. Об окончании процесса судят по внешнему виду пластин: положительно заряженная пластина должна иметь темно-коричневый цвет, отрицательная - серый.

Таким образом, в конце электролиза образуется система $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$, т.е. модель свинцового аккумулятора. После зарядки аккумулятора измерить его ЭДС на рН-340, см. приложение.

Написать катодный и анодный процессы на свинцовых электродах при его зарядке.

Задание 5. Зарядка и измерение ЭДС щелочного аккумулятора

В батарейные стаканы налить до 3/4 объема 20%раствора КОН. Погрузить в них железный и никелевый электроды.

Схема зарядки щелочного аккумулятора аналогична предыдущему (задание № 4).

Таким образом, получаем схему



т.е. модель щелочного аккумулятора.

После зарядки аккумулятора измерить его ЭДС (при зарядке 10, 15, 20 мин) на рН-340, см. приложение.

Написать катодный и анодный процессы на электродах при зарядке аккумулятора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом - анодом. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах в первом и во втором случаях, подсчитайте ЭДС элемента.

2. ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в 1М растворы солей этих металлов, равна 0,47 В. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001М растворы? Ответ обосновать.

Список рекомендуемой литературы

1. Электрохимия: Метод. указания и наб. работы по химии. /Алемаскина Г.А., Ващенко В.В., Векслина В.А. Самар. гос. аэрокосм. ун-т. Самара, 1994.

2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Раздел: Химические источники электрической энергии. Электродные потенциалы. М.: Химия. 1987.

3. Курс общей химии /Под ред. Н.В.Коровина. М.: Высш.шк., 1990. С. 191.

Порядок работы на приборе рН-340:

1. Включить рН-340 в сеть.
2. Тумблер "Температура" установить соответственно температуре раствора.
3. Установить верхний тумблер в положение mV . Если стрелка измеряемой шкалы уходит за ее пределы, то необходимо переключить тумблер с $+mV$ на $-mV$.
4. Показание нижней шкалы (грубое) выставить тумблером "Предел измерения".
5. Измерения произвести по верхней шкале прибора.
6. По окончании работы прибор выключить из сети, раствор вылить, электроды промыть и оставить в дистиллированной воде.